Astroquímica

Mestrado e Doutorado em Física e Astronomia

Prof. Dr. Sergio Pilling

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
São José dos Campos - SP

Aluno: Víctor de Souza Bonfim

Aula 6 - Modelagem cinético-química: fundamentos e aplicação a ambientes astrofísicos.

1. Introdução

Nesta aula nossas discussões se dão a respeito da cinética de reações químicas no espaço. Iniciemos com uma citação:

> UMA MOLÉCULA DE UMA ESPÉCIE REAGENTE colide com outra molécula, ligações químicas são rearranjadas imediatamente, e eis que moléculas de espécies do produto são formadas. É assim que funciona, certo?
> Não é bem assim. – David Ball (tradução de 2006)

No estudo de uma reação química, em geral devemos procurar responder a duas perguntas: Por que ocorre? Como ocorre? A Termodinâmica nos dá a resposta para a primeira pergunta, enquanto uma área da Química chamada Cinética é a incumbida para resolver à segunda. A Cinética nos dá, portanto, o "como" das reações, e desse modo quais processos e parâmetros são responsáveis pela obtenção dos produtos a partir dos reagentes.

Importam todos os fatores que influenciam a velocidade de um processo químico, tais como a temperatura e as concentrações de cada espécie química presente no sistema.

2. Leis de Velocidade de Reações

Para construir o conhecimento acerca das velocidades de reações químicas no espaço, ou das taxas de reação, como são conhecidas na Astronomia, precisamos nos deter um pouco a considerar como a Cinética trata as variações de quantidade das espécies químicas ao longo do tempo. Para isso estabeleceram-se algumas convenções:

• Definem-se velocidades bem no início de um processo químico (extensão de reação $\xi = 0$), as quais são dessa forma chamadas de velocidades iniciais de reação:

$$\text{Velocidade} = \frac{\Delta(quantidade)}{\Delta(tempo)} \tag{3.1}$$

onde (*quantidade*) é alguma quantidade mensurável da espécie de interesse nas unidades de medida, tais como mol, mol/L, g, etc.

• Para uma reação do tipo:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightarrow c\mathrm{C} + d\mathrm{D} \tag{3.2}$$

A relação entre o consumo dos reagentes e a produção dos produtos é dada abaixo:

$$\mathrm{v} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} \tag{3.3}$$

Aqui empregamos a variável *n* para simbolizar uma quantidade de substancia genérica e a variável *t* para o tempo. Assim, a convenção Cinética diz que a velocidade de toda a reação deve ser sempre positiva, uma vez que a taxa de variação de cada reagente com o tempo ao início da reação é sempre menor que zero.

• Leis de velocidade integradas:
Experimentalmente, verificamos que a velocidade inicial que podemos mensurar é proporcional à concentração de algum ou de todos os reagentes elevada a algum expoente. Esta relação de proporcionalidade é convertida numa igualdade se adicionamos uma constante *k*, que para uma reação como a do item anterior implica em:

$$\mathrm{v} = k[A]^m[B]^n \tag{3.4}$$

em que *m* e *n* são números reais chamados de ordem com respeito a A e a B, respectivamente, podendo coincidir ou não com os coeficientes estequiométricos. A soma m + n é chamada de ordem global da reação.

Igualdades como a descrita acima são convencionalmente chamadas de leis de velocidade. Tomemos como exemplo o caso particular de ordem zero, ou seja, tanto $m = 0$ como $n = 0$. Neste caso, se nos focarmos na espécie A podemos combinar as duas últimas equações para encontrar que:

$$\mathrm{v} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k \tag{3.5}$$

∴ Integrando com respeito a $[A]$ e t:

$$[A]_t = [A]_0 - kt\ , \tag{3.6}$$

que é uma reta decrescente com relação a *t*. Com esta função, podemos também encontrar o tempo de meia vida ($t_{\frac{1}{2}}$), que é definido como o tempo transcorrido até que metade da quantidade inicial do reagente tenha se consumido. Substituindo $[A]_t$ por $\frac{[A]_0}{2}$, temos que:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} \tag{3.7}$$

Neste caso particular, $t_{\frac{1}{2}}$ depende da constante de velocidade e também da concentração inicial. Um exemplo é a conversão bioquímica de etanol (CH_3CH_2OH) em acetaldeído (CH_3CHO).

Existem algumas outras leis de velocidade simples, associadas à dependência com a concentração de apenas um dos reagentes, e as integrações dessas leis seguem o mesmo esquema de passos que usamos para encontrar a lei de velocidade integrada para reações de ordem zero. Já para o caso de nos depararmos com uma dependência da concentração de mais de um reagente, ou tanto *m* como *n* diferentes de zero, integrais múltiplas são necessárias para encontrarmos a lei de velocidade integrada. Se *m* e *n* são ambos exatamente iguais a 1, então a lei integrada assume a forma:

$$\frac{1}{b[\mathrm{A}]_0 - a[\mathrm{B}]_0}\left(\ln\frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{A}]_0} - \ln\frac{[\mathrm{B}]_t}{[\mathrm{A}]_t}\right) = k \cdot t \tag{3.8}$$

• Mecanismos e processos elementares:
Uma forma alternativa de se trabalhar é propor um mecanismo para uma reação química. Este é uma combinação de etapas, cada uma delas chamada de uma reação ou processo elementar. Após proposto o mecanismo deve ser confrontado com a lei experimental. Ex.: pirólise do acetaldeído:

$$\mathrm{CH_3CHO(g)} \rightarrow \mathrm{CH_4(g)+CO(g)} \tag{3.9}$$

A reação tem lei empírica conhecida: $\mathrm{v} = k[\mathrm{CH3CHO}]^{\frac{3}{2}}$

Mecanismo proposto em 1934:

-inicio: $CH_3CHO \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot CHO \quad k_a$

-propagação: $CH_3CHO + \cdot CH_3 \rightarrow CH_4 + \cdot CH_3CO \quad k_b$

$\cdot CH_3CO \rightarrow \cdot CH_3 + CO \quad k_c$

-término: $\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3CH_3 \quad k_d$

Figura 1: conjunto de reações elementares, proposto como mecanismo de pirólise do acetaldeído.

Isso leva à lei (não integrada):

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_b\left(\frac{k_a}{k_d}\right)^{\frac{1}{2}}[CH_3CHO]^{\frac{3}{2}} \tag{3.10}$$

Um caso importante de reações em cadeia em ambientes astrofísicos é a produção de HCO^+ a partir de uma abundancia inicial de H e CO, observada na região próxima à protoestrela GL2136, por exemplo. Moléculas de hidrogênio são assumidas como formadas na superfície de um grão de poeira (mais em breve), que, em seguida, deixam a superfície para produzir a concentração da fase gasosa. Segue conjunto de etapas propostas:

$$H + H \xrightarrow[\text{grain}]{k_1} H_2 \qquad \text{I}$$

$$H_2 \xrightarrow{k_2} H_2^+ + e^- \qquad \text{II}$$

$$H_2^+ + H_2 \xrightarrow{k_3} H_3^+ + H \qquad \text{III}$$

$$H_3^+ + CO \xrightarrow{k_4} HCO^+ + H_2 \qquad \text{IV}$$

Figura 2: Mecanismo de produção do HCO+ a partir de H e CO, apresentado por Shaw (2006).

A taxa deste primeiro processo é dada pela constante k_1 na reação I. O gás hidrogênio então é ionizado por fótons ou raios cósmicos a uma constante de taxa k_2 para formar H_2^+. Uma rápida reação com H_2 converte H_2^+ a H_3^+ e H átomos com uma constante de taxa k_3 na etapa III e, finalmente, H_3^+ protona CO e forma HCO^+ na etapa IV, recuperando H_2 presente nas etapas I e II. HCO^+ facilmente é detectado no meio interestelar, assim como é CO, já não sem dificuldade conseguimos uma detecção de H_2, mas H_3^+ e H_2^+ são muito difíceis mesmo de observarmos. A cadeia reacional permite que as concentrações, neste caso densidades colunares, de cada espécie na nuvem sejam determinadas e sejam feitas estimativas das sensibilidades de detecção necessárias para fazer as observações. Para tanto, as constantes de cada etapa devem ser conhecidas, juntamente com as densidades iniciais das espécies e as condições físicas dentro da nuvem na vizinhança de GL2136. Dentre essas condições, a temperatura pode significar um grande desafio, pois pode ser tão baixa quanto 10 K, no caso desta nuvem, valor que tipicamente não é alcançado em laboratórios comuns.

3. Dependência com a Temperatura

Muito progresso foi alcançado em meados do século XIX por Svante Arrhenius e sua equação, que foi baseada numa simples analogia com a termodinâmica e fornece uma forma explícita de relação entre a constante *k* e a temperatura *T*:

$$k(\mathrm{T}) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{3.11}$$

Nessa última equação, o termo E_A representa o aumento de energia responsável por provocar a transição da estrutura das moléculas reagentes para uma de menor estabilidade e por dar um primeiro passo no caminho até os produtos, porquanto E_A é conhecido como Energia de Ativação. A constante A é com frequência chamada de fator pré-exponencial.

Interessante notar que não é necessário que conheçamos o valor do fator pré-exponencial, para uma reação química de E_A conhecida. Se já temos $k_1(T_1)$ e precisamos da cte. para outra temperatura T_2, com algum rearranjo a partir da última equação chegamos a:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \left(-\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{3.12}$$

que nos dá uma relação linear entre duas variáveis, no caso o recíproco da temperatura e ln k.

Alguns casos necessitam de abordagens "beyond Arrhenius", ou seja, precisamos presumir que há um fator extra como em:

$$k = A \cdot T^m \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}. \tag{3.13}$$

Dessa forma, temos uma relação a mais de dependência com a temperatura, atrelado ao fator pré-exponencial, ou de certa forma precisamos adquirir um conhecimento mais preciso acerca deste fator. Isso é de especial interesse para a Astroquímica, onde por vezes não conhecemos exatamente o valor da energia de ativação. (Herbst, 2000) O fator pré-exponencial, que é uma constante para uma determinada reação (isto é, que a princípio não depende da temperatura), deve ter um valor que é ditado pelas especificidades da reação em si, como a natureza dos reagentes e como eles interagem em um nível molecular.

Se buscamos essa compreensão em nível molecular, com auxílio de um pouco de teoria cinética dos gases chegamos à forma específica:

$$k(T) = P\sigma_{AB}\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_B N_A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]$$

Agora temos uma equação bem mais refinada que o tratamento original de Arrhenius, em que N_A e N_B são as respectivas densidades dos reagentes A e B, o termo com T elevado a ½ fala a respeito da velocidade relativa desses reagentes ao colidirem, σ_{AB} é chamado de seção de choque de colisão e P de fator estérico, para o qual daremos mais atenção em breve. Historicamente, para a Astronomia essa equação tem sido tratada empiricamente como:

$$k(T) = \alpha\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta} \exp\left[-\frac{\gamma}{T}\right] \tag{3.15}$$

em que os parâmetros α, β, γ são determinados experimentalmente para cada reação de interesse astroquímico, sendo posteriormente disponibilizadas para a comunidade científica através de algum banco de dados digital para reações conhecidas, sendo o Banco de Dados UMIST para Astroquímica – ou siplesmente UMIST – o mais utilizado para este fim.

Fator estérico *P*

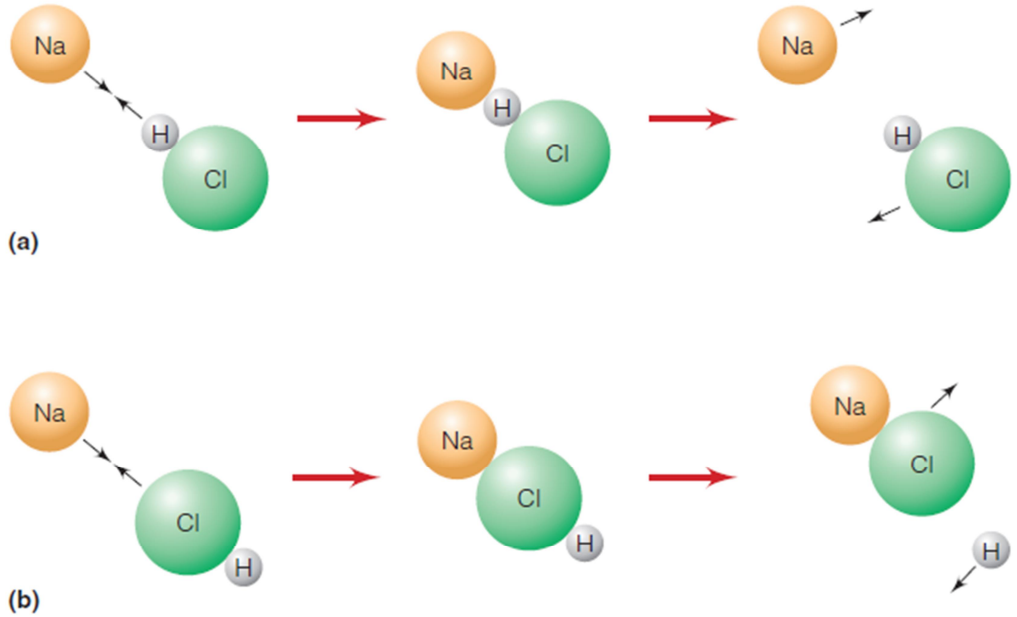

Figura 3: Um exemplo simples de como fatores estéricos influenciam a probabilidade de reações ocorrerem. (a) Um átomo de sódio se aproxima de uma molécula de HCl, mas as orientações não são propícias à ocorrência da reação, de modo que depois de colidir eles simplesmente seguem seus caminhos. (b) Neste caso, a orientação do HCl é mais propícia à reação, de modo que após a colisão o átomo de Cl liga-se com o átomo de Na e os produtos são formados.
Fonte: Ball *et al.*, 2015.

Conforme podemos perceber com a Figura 2, não é toda colisão entre as espécies reagentes que leva à formação dos produtos, mas ao contrário, apenas aquelas em que há uma orientação relativa favorável. Apesar de no exemplo da figura o sistema reacional considerado ser um átomo e uma molécula, o que realmente importa para P é termos condições de quantificar qual a fração de colisões que se orientam corretamente de modo que um rearranjo de ligação possa ocorrer (se as moléculas tiverem energia suficiente, mas isso já é contabilizado pelo termo exponencial na equação de Arrhenius). Para tal predição é muito importante considerações a respeito da estrutura e geometria dos reagentes, que a rigor pede auxílio de conhecimentos em Química Quântica.

Energia de Ativação

Uma quantidade importante que precisa ser conhecida de uma modelagem astroquímica é a energia de ativação, também chamada de barreira de ativação, já que é sempre (ou quase) uma etapa desfavorável do ponto de vista energético. Via de regra, não podemos evitar que uma transformação química tenha sua E_A, mas podemos diminuir a sua magnitude, através do uso dos chamados catalisadores. A figura 3 procura ilustrar este efeito:

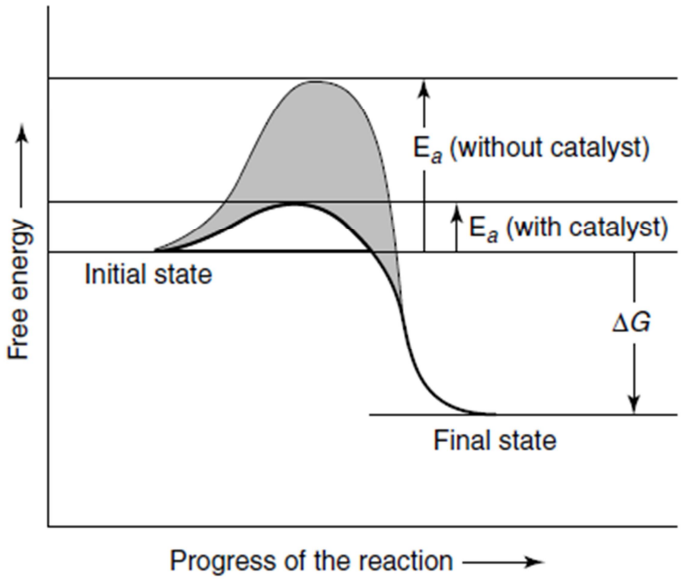

Figura 4: Definição de energia de ativação, com ou sem uso de catalisador.
Fonte: Shaw et al, 2006.

Em termos quantitativos, o valor de E_A depende de quantas e quais ligações serão rompidas, pois do mesmo modo que cada nova ligação química formada representa um decréscimo no poço de energia potencial do sistema, seu rompimento implica que o fenômeno contrário está ocorrendo.

Na Terra diversas reações têm E_A conhecido e são trabalhadas pelo homem, que procura desenvolver o catalisador mais apropriado em cada caso. Em ambientes astrofísicos, por outro lado, são os grãos de poeira quem desempenham o papel de catalisadores naturais das reações, através de sua superfície e o que estiver sobre ela depositado. Mais adiante trataremos dos processos que se dão sobre esses grãos com um pouco mais de detalhes. Em se tratando de fase gasosa, em grande parte os ambientes são muito frios para permitirem que as reações entre moléculas ou de átomos com moléculas ocorram numa velocidade apreciável ($k \ll 10^{-28}$), já que numa nuvem molecular a 30 K o fator exponencial pode chegar a ser da ordem de 10^{-279}, para os casos de E_A mais elevada. Assim, pode-se dizer que nesses ambientes mais frios quase a totalidade das reações do tipo neutro-neutro (N-N) estão praticamente "congeladas". Nesse contexto astroquímico específico, duas classes de reações predominam: reações do tipo radical-neutro (R-N) e do tipo íon-neutro (I-N).

Os radicais são espécies conhecidas no campo da Química por serem bastante reativas, dado que buscam popular seu último nível eletrônico apenas semipreenchido. Ainda assim, as condições do meio interestelar não favorecem a sua reatividade devido à densidade molecular muito baixa, $\sim 10^2$ cm^{-6} para meios mais difusos, conferindo às reações R-N um valor de $k \approx 2 \times 10^{-10}$ molécula^{-2} cm^{-6} s^{-1} a 15 K, como verificado para a nuvem molecular TMC-1. (Shaw, 2006) Esse valor ainda é alto o suficiente para precisar ser incluído em modelos computacionais que busquem prever a química da nuvem.

Figura 5: Representação esquemática dos processos físicos / químicos que ocorrem na superfície dos grãos de poeira.
Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Taurus_Molecular_Cloud_1.

A segunda e principal classe de reações que predomina nos ambientes mais frios é a do tipo I-N, que detém uma vantagem importante nesses ambientes, pois a carga do íon induz um dipolo na espécie neutra / molécula,

o que aumenta enormemente a probabilidade de uma colisão propícia à reação. Na prática, é como se o reagente neutro parecesse "maior", devido ao dipolo induzido. O valor de E_a nestes casos pode até ser negativo. O protagonista desses processos é o íon H_2^+ , como na reação íon-molécula:

$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H \tag{3.16}$$

Uma implicação astrofísica interessante é o fato de que um consumo tão rápido torna a detecção desse íon improvável, o que não ocorre com H_3^+, já detectado em nuvens moleculares difusas e gigantes.

3. Química de Superfície (breve)

A presença de determinadas superfícies acelera, ou catalisa, algumas reações químicas. Mas, por quê? Acontece que pode haver uma interação entre os reagentes e a própria superfície que diminui a energia de ativação da reação e, por conseguinte, acelera a mesma. A catálise é uma importante preocupação astroquímica porque viabiliza reações que de outra forma seriam muito lentas. A físico-química de superfícies fornece a base para entender por que a catálise por superfícies ocorre.

É uma boa hipótese presumir que a velocidade da reação catalisada deve estar relacionada com a taxa a que o(s) reagente(s) em fase gás interage(m) com a superfície, ou seja, relacionada com a taxa na qual ocorre o fenômeno de adsorção. É de praxe supor também a adsorção da espécie química gasosa é uma reação elementar, de modo que a sua velocidade pode ser determinada diretamente com base na estequiometria da reação.

Basicamente, existem duas descrições para adsorção molécula-superfície, diferindo principalmente em termos do grau de interação. Em fisissorção (ou adsorção física), moléculas interagem com a superfície de forma fraca e geral. Poderia ser tão simples como uma interação de van der Waals ou de dispersão, que mantém uma molécula apolar sobre uma superfície, como no caso de moléculas de metano (CH_4) ou nitrogênio (N_2) sobre a superfície metálica do cilindro que as mantêm pressurizadas. Ou pode ser uma interação do tipo dipolo-dipolo com um átomo superficial, que é a forma como as moléculas de água adsorvem tão facilmente na maioria das superfícies.

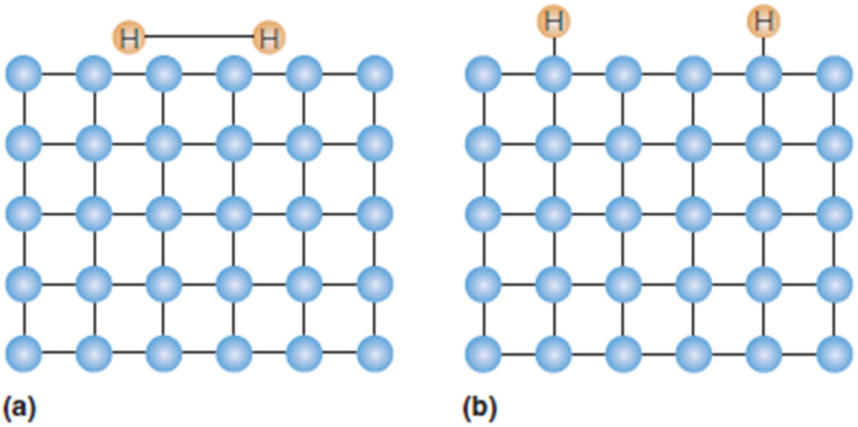

Figura 6: Há uma diferença fundamental entre fisissorção e quimissorção, mostrado aqui esquematicamente. (a) Em fisissorção, uma molécula de de hidrogênio, mas permanece intacto é atraído para uma superficial devido a forças de van der Waals, forças de London, ou semelhantes. (b) Em quimiossorção, espécies químicas são virtualmente ligadas quimicamente à superfície. No caso do hidrogênio, é necessário para quebrar a ligação H-H para haver quimiossorção.
Fonte: Ball *et al.*, 2015.

Em quimissorção (ou adsorção química), a força de interação das moléculas com a superfície é elevada o suficiente para ser comparável a uma ligação química (covalente) propriamente dita. Como um exemplo, a quimissorção do gás oxigênio (O_2) sobre alguns metais equivale a uma energia de mais de 500 kJ / mol! Ela se distingue da fisissorção de uma forma significativa. Não é incomum para moléculas quimicamente adsorvidas que tenham suas ligações químicas dissociadas e os fragmentos resultantes liguem-se diretamente com os átomos da superfície. Ao se ligar a esses átomos, podem ter um ganho em estabilidade em sua camada eletrônica de valência.

A Figura 6 mostra a diferença entre fisissorção e quimissorção de uma molécula de hidrogênio (H_2) sobre uma dada superfície metálica. No caso da molécula de H_2, estima-se que a energia de adsorção química seja de duas a três vezes superior que a energia de adsorção física.

A capacidade de superfícies de dissociar ligações químicas é uma parte crucial para se entender por que as superfícies podem catalisar reações. Conforme discutido acima, em geral as reações em fase gasosa têm uma energia de ativação que deve ser superada antes que reagentes possam formar produtos. No entanto, quando ocorre a interação com uma superfície, barreiras de ativação podem ser reduzidas de forma significativa, aumentando a taxa de reação, isto é, catalisando-a.

Os processos que ocorrem sobre uma superfície numa reação por ela catalisada, bem como as respectivas alterações na energia do sistema, podem ser simplificados em quatro etapas. Primeiramente, uma molécula sofre adsorção física ao se aproximar da superfície, o que libera energia. Na segunda etapa, energias de ligação são quebradas, dessa forma sempre é endotérmica. Por outro lado, na terceira etapa ligações são formadas, que é sempre acompanhado por uma liberação de energia (ou seja, exotérmica). Neste ponto, átomos adsorvidos quimicamente podem reagir na superfície com pouca ou nenhuma energia de ativação: a dessorção dos produtos é a etapa final da reação catalisada.

Figura 7: Representação esquemática dos processos físicos / químicos que ocorrem na superfície dos grãos de poeira. Fonte: Rocha, 2014.

O processo que dá início à química de superfície em grãos de poeira é a colisão de uma molécula (ou um átomo) do meio interestelar com a superfície. A probabilidade de aderência é uma medida da frequência com que moléculas chegam a aderir à superfície do grão, mas isso depende da energia de colisão, da temperatura superficial do grão e da natureza química da própria superfície. O silicato superficial costuma ser altamente polar, pelo menos para um grão de areia na Terra, e assim deve atrair moléculas polares, bem como átomos. O processo de adsorção pode também ser revertido, resultando em dessorção térmica, tanto retornando ao estado inicial como dessorvendo as moléculas recém-formadas como produto de reações de superfície. No entanto, a mobilidade em superfície da espécie adsorvida não é conhecida e nem o são quaisquer constantes de velocidade da reação, ao menos até o momento. O papel de uma superfície em reduzir a energia de ativação das reações químicas, como já citado acima, é bem conhecido e é o princípio subjacente da catálise heterogênea.

Pode-se assim, ilustrar como na figura 7 os diversos processos físicos ou químicos que estão a ocorrer simultaneamente a superfície de grãos:

Referências

- Ball, David W.; Physical Chemistry, 2ª ed., 2015.

- Shaw A.M., 2006 em **Astrochemistry**, *Cap.5 –The interstellar medium.*
- Herbst, Eric, 2000 em **Solid State Astrochemistry,** editado por Valerio Pirronello, Jacek Krelowski, Giulio Manicò. Kluwer Academic Publishers.
- Rocha, Will R. M.; comunicação privada.
- http://goldbook.iupac.org/M04002.html; acessado em agosto de 2014.